

И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. Н. ФЕДОРОВА

О РАЗРЫВЕ ЦИКЛА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

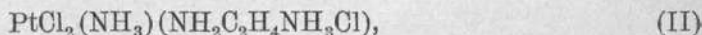
Прочность пяти- и шестичленных циклов в комплексных соединениях платины была установлена уже давно (Л. А. Чугаев). Этой прочностью объяснялось отступление от закономерности Иоргенсена при действии HCl на циклические тетрамины, когда вместо транс-диаминов получались цис-диамины. Казалось бы, что прочность циклов будет сильно противодействовать их размыканию. Тем не менее это размыкание осуществимо, и в некоторых случаях оно идет довольно легко.

Впервые цикл в комплексах платины был разорван Н. Drew (1) в соединениях: En_2PtCl_2 и $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$, а затем в TrEnPtCl_2 и $\text{Tr}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ (En — этилендиамин, Tr — триметилендиамин) (2).

При многочасовом кипячении растворов этих соединений с большим избытком крепкой HCl Н. Drew наблюдал размыкание цикла. Он пишет, что в случае En_2PtCl_2 происходит уничтожение « α -пары связей» и образуется

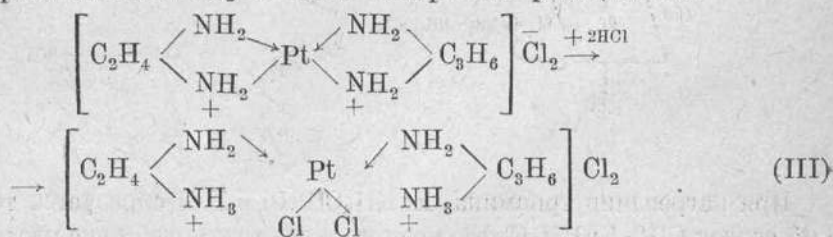


дающий платосоль $\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$, что подтверждается, по мнению Н. Drew, поведением тетрамина $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$, который дает хлорид



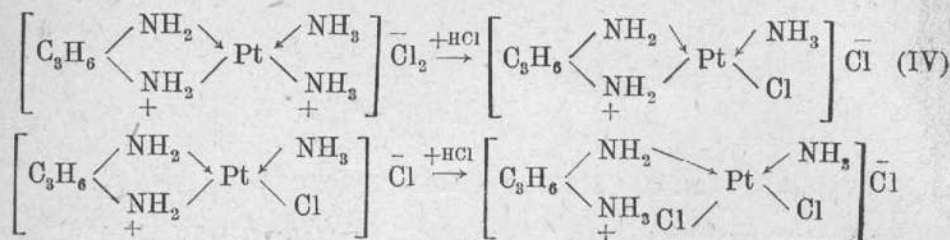
образующий платосоль $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)]_2\text{PtCl}_4$.

Для тетрамина EnTrPtCl_2 Н. Drew изображает реакцию так:



При взаимодействии смешанного тетрамина $\text{Tr}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ с HCl Н. Drew выделил в качестве промежуточного продукта триамин $\text{TrNH}_3\text{ClPtCl}$.

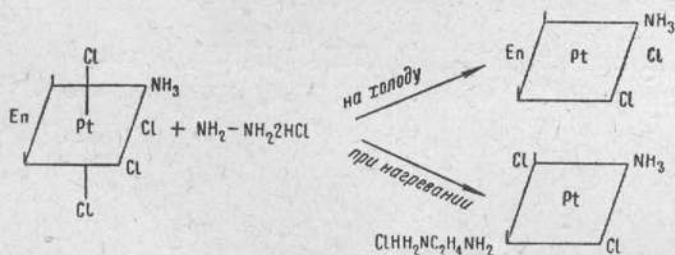
Следовательно, первая стадия реакции — вытеснение аммиака, а затем — размыкание цикла:



Н. Drew говорит, что во всех случаях пары α -положений записаны на одинаковых горизонтальных линиях, вниз и вверх от атома платины, и если принять для тетраминов плоскостные формулы, то пары α -положений будут находиться на концах диагоналей. Таким образом, не вдаваясь в рассмотрение взглядов Н. Drew, можно сказать, что он относил разрыв цикла к транс-положению.

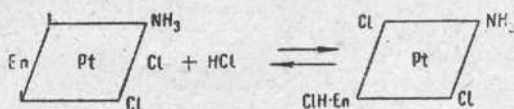
Такой вывод вполне согласуется с правилом транс-влияния И. И. Черняева, что, впрочем, Н. Drew обходит молчанием. Экспериментально этот вывод не доказывался.

Исследование некоторых побочных реакций при получении смешанных пентаминов показало, что размыкание цикла может идти довольно легко. Так, при действии на триамин $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ (промежуточный продукт при получении пентамина) солянокислым гидразином $\text{NH}_2\text{—NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ реакция восстановления в зависимости от условий опыта может сопровождаться и разрывом цикла. Если вести восстановление при нагревании, то к концу операции вместо бесцветных иголок $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$, которые получаются при реакции, проведенной на холоду, выделяется яркожелтый осадок соединения $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$. Чем длительнее идет нагревание, тем больше выход диамина с разорванным циклом.

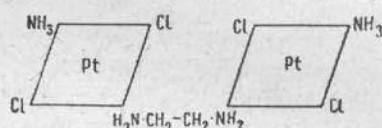


При нагревании триамина $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ с HCl образуется тот же желтый осадок $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$, но только это взаимодействие идет медленнее, чем при реакции восстановления. Повидимому, в последнем случае выделяющаяся HCl действует энергичнее. При перекристаллизации желтого

соединения из воды снова появляются белые иголки триамина. Таким образом, реакция взаимодействия триамина с HCl обратима.



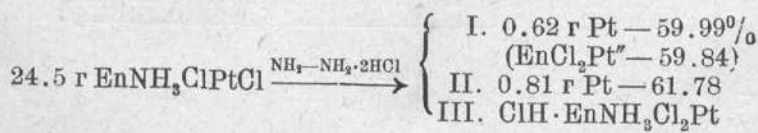
К сожалению, очень трудно было выделить диамин $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ в чистом виде. Желтый кристаллический осадок, полученный при восстановлении и совершенно однородный по виду, при перекристаллизации из слабой HCl обнаружил в I фракции примесь оранжевых иголок, а в последней — $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$. Нагревание с HCl уменьшало содержание триамина и увеличивало количество оранжевых иголок. Эти оранжевые иголки менее растворимы, чем диамин $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ и триамин $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$, и при перекристаллизации из горячей воды частично разлагаются, давая черно-зеленоватую аморфную массу. Анализ их указывает на возможность приписать им строение, изображенное ниже.



Анализ (теор. для $\text{Cl}_2\text{PtNH}_3\text{EnNH}_3\text{PtCl}_2$):

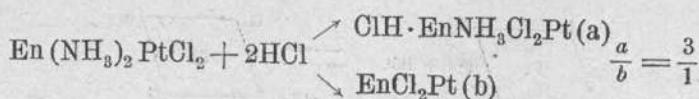
0.1000 г безв. соли дали 0.0622 г Pt, т. е. 62.20 % Pt; теор. 62.33 %
 0.0993 » » » 0.0917 » AgCl, » 22.85 » Cl; » 22.64

Ближе исследовать это соединение, в виду небольших выходов, покамест не удалось. При получении диамина $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ в больших количествах при помощи указанной выше реакции восстановления в I фракции был обнаружен желтый кристаллический осадок (лимонно-желтые иголки), во II — оранжевые иголки, затем уже начал кристаллизоваться диамин с разорванным циклом.



В маточных растворах найден $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$. При дополнительном нагревании маточных растворов с HCl снова обнаружены желтые, затем оранжевые иголки.

Выходы желтых иголочек, которые по содержанию платины и внешнему виду могут быть приняты за EnCl_2Pt , значительно меньше, чем у Н. Drew при реакции:



Повидимому, это оттого, что при описанной реакции условия были несколько иные, чем у Н. Drew: меньшая концентрация HCl и более короткое время взаимодействия. При сильном концентрировании раствора $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ с крепкой HCl происходит полное вытеснение аминогрупп из внутренней сферы, о чем свидетельствует образование соли Магнуса при прибавлении к раствору соли I основания Рейзе. Очевидно, этим объясняются сравнительно невысокие выходы (45—50%) соединений с разорванным циклом у Н. Drew. Чистый диамин с разорванным циклом $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ кристаллизуется в виде прозрачных золотистых сферических сростков (вид под микроскопом). Если есть загрязнение оранжевыми иголочками, то из сферических телец вырастают тоненькие усики.

Анализ (теор. для $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$):

0.0995 г безв. соли дали 0.0541 г Pt, т. е. 54.36 % Pt; теор. 51.55 %
 0.0609 » » » » 0.0674 » AgCl, » 27.83 % $\text{Cl}_{\text{общ.}}$; » 28.09
 0.5744 » при 105° потеряли 0.0031 г, т. е. 0.54 % H_2O
 0.130 » безв. соли при $p = 753.5$ мм и $t = 19^\circ$ дали 13.25 см³ N_2 , т. е. 11.29 %; теор. — 11.29 %

Соединение с разомкнутым циклом при нагревании с K_2PtCl_4 в кислой среде дает платинит светлороманового тона, под микроскопом — ромбические пластинки. Судя по кристаллической форме, это тот же платинит, который описал Н. Drew.

Получено Pt — 57.28 %, теоретически для $[\text{PtCl}_2\text{NH}_3\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{PtCl}_4$ — 57.11 % Pt.

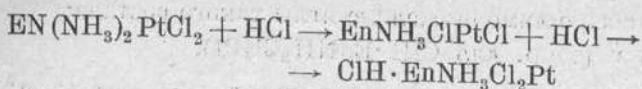
Электропроводность $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$

Время	10 мин.	15 мин.	30 мин.	40 мин.	70 мин.	75 мин.	90 мин.	95 мин.	125 мин.	130 мин.	24 часа
R_{500}		147		167.8		189.6		235.6		224.5	341
R_{1000}	147		184.4		219.6		242		263.4		403

Электропроводность растет со временем в виду замыкания цикла.

По правилу транс-влияния И. И. Черняева нужно допустить, что этот диамин с разорванным циклом имеет транс-строение и тождественен с полу-

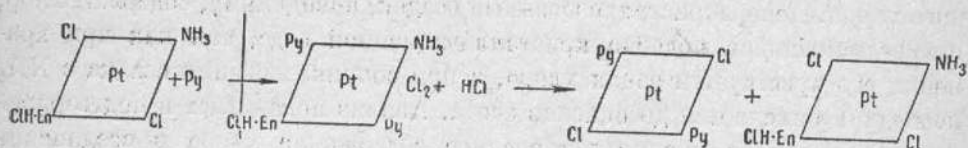
ченным Н. Drew, а потому триамин $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ является промежуточным звеном в реакции:



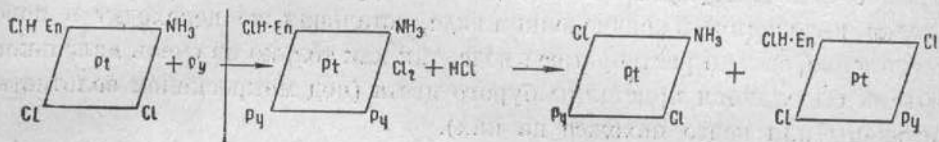
как соединение $\text{TrNH}_3\text{ClPtCl}$ в реакции IV.

Для доказательства строения диамина теоретически возможной была бы такая схема: получение смешанного тетрамина действием пиридина, а затем расщепление последнего соляной кислотой.

В случае транс-строения:



В случае цис-строения:



По конечным продуктам, как это следует из формул, выведенных на основании закономерностей, существующих в области комплексной платины, можно было бы решить вопрос о правильности высказанного выше предположения.

На практике попытка доказательства строения этим путем не дала положительного результата. При действии пиридином, несмотря на его слабые основные свойства, даже на холоду идет замыкание цикла и в большом количестве выделяется $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$. Из маточных растворов не удалось изолировать тетрамина. При кипячении же их с HCl получились очень небольшие количества плохо растворимого серо-желтоватого осадка в виде иголок, по содержанию платины и свойствам напоминающего $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ ($\text{Pt} - 46.42\%; 46.29\%; \text{теор.} - 46.02\%$). Но выход этого соединения слишком мал, чтобы базировать на этом вывод о транс-строении диамина.

Нужно было искать других путей. Нам казалось целесообразным перейти к четырехвалентной платине, комплексы которой отличаются большей прочностью, чем комплексы двухвалентной. Устойчивость диамина с разорванным циклом в кислой среде давала надежду на осуществление этого перехода. И действительно, при пропускании хлора в раствор диамина

вскоре появился осадок бледножелтых шелковистых нитей. Этот осадок, перекристаллизованный из горячей воды, подкисленной HCl , представлял собою лимонножелтые иглы такого состава:

А н а л и з (теор. для $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$):

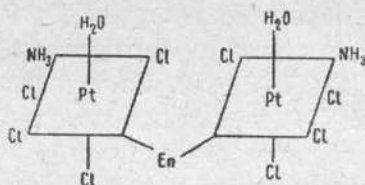
- I. 0.1007 г дали 0.0440 г Pt, т. е. 43.56 % Pt; теор. 43.32 %
 0.0897 » » 0.1410 » AgCl, » 38.89 % $\text{Cl}_{\text{общ}}$, » 39.34
 0.1873 » при 105° не дали потери в весе; следовательно, H_2O нет.
 II. 0.12735 » дали 0.05531 г Pt, т. е. 43.43 %
 0.10249 » » 0.16076 » AgCl, » 38.80 % Cl.

Определить свободный хлор не удалось из-за гидролиза внутрисферного хлора. Неперекристаллизованный осадок, повидимому, содержит хлор, присоединившийся подобно кристаллизационной воде, так как при хранении его чувствуется запах хлора, а при соприкосновении осадка с NH_3 последний окисляется до окислов азота. Анализ показывает в подтверждение высказанного мнения повышенное содержание хлора в соединении (Pt —41.99 %, $\text{Cl}_{\text{общ}}$ —41.20 %; $\text{Cl} : \text{Pt}$ —5.42). Если перекристаллизовать диамин $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$ из воды, то обнаруживается, что только часть осадка выделяется в неизменном виде, остальная же переходит в новое соединение, сильно растворимое в воде, так как только из очень маленького объема выделяются кристаллы бурого цвета (под микроскопом золотистые октаэдры или нечто похожее на них).

А н а л и з:

- 0.50067 г при 117° потеряли 0.01065 г, т. е. 2.13% H_2O (остаток матовый, грязносерого цвета)
 0.07432 г дали 0.03608 г Pt, т. е. 48.55 % Pt } $\text{Cl} : \text{Pt} = 4.03$
 0.11242 » » 0.16126 » AgCl, » 35.49 » Cl }

Эти результаты отвечают соединению:

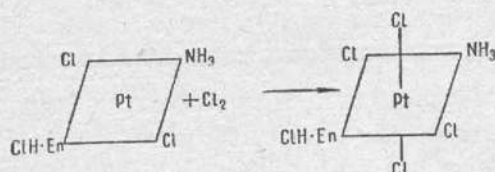


Очевидно, идет гидролиз. Изучить его еще не удалось.

При восстановлении $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$ солянокислым гидразином получается исходный диамин $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$; Pt —51.50 %, что указывает, что окисление прошло нормально, т. е. свелось к присоединению новой координаты без внутримолекулярных перегруппировок.

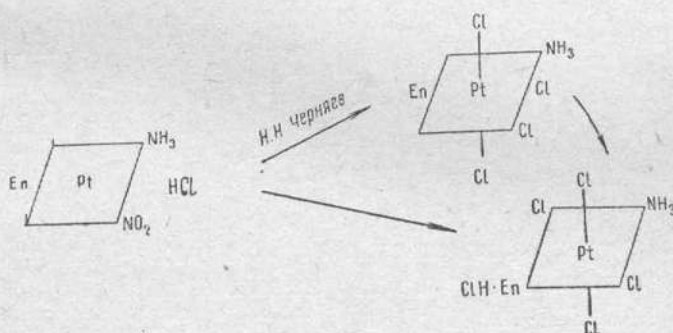
Диамин $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$ получается и другим способом. Если воспользоваться реакцией И. И. Черняева (4) для получения $\text{EnNH}_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$, изме-

нив ее таким образом: вместо крепкой HCl брать разбавленную (1 : 1) и не всыпать твердый осадок $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$, а приливать горячий насыщенный раствор указанного триамина, то можно избежать побочной реакции образования красной соли. При этом вместе с $\text{EnNH}_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$ появляется



и желтый осадок тонких иголок, содержание которых увеличивается по мере нагревания раствора. Если после окончания выделения окислов азота осторожно нагревать содержимое колбы, то можно добиться почти полного исчезновения $\text{EnNH}_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$, т. е. перехода его в диамин $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$.

Реакция идет как представлено здесь:



Анализ перекристаллизованной соли из лимонножелтых иголочек (теор. для $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$):

- I. 0.10072 г безв. соли дали 0.04362 г Pt, т. е. 43.31% Pt; теор. 43.32%
 0.10033 » » » » 0.15748 » AgCl, » 38.83 » $\text{Cl}_{\text{общ.}}$; » 39.43
 II. 0.10882 » » » » 0.04742 » Pt, » 43.58 » Pt; » 43.32
 0.09926 » » » » 0.15732 » AgCl, » 39.21 » $\text{Cl}_{\text{общ.}}$; » 39.43
 0.45736 г при 105° потеряли 0.00278 г H_2O , т. е. 0.68% H_2O
 0.1798 » безв. соли дали 15.25 см³ N_2 при $p = 767.3$ мм и $t = 18^\circ$;
 $\text{N}_2 = 9.84\%$; теор. $\text{N}_2 = 9.77\%$

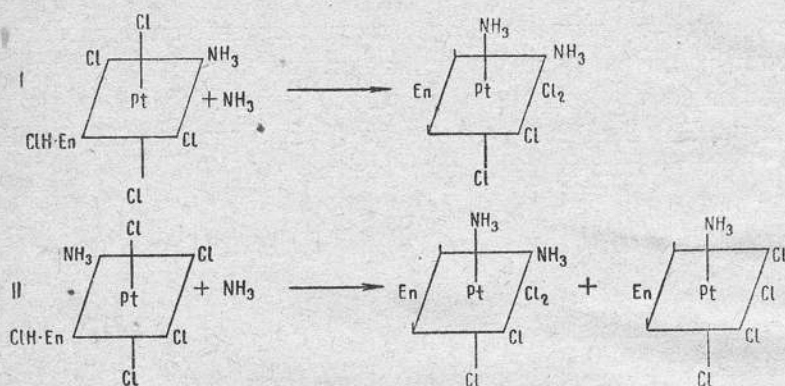
Электропроводность

V.	500	1000	500	1000
μ	101.5	103.5	248.09	238.05

Эти данные указывают на то, что вещество является двойным электролитом, что согласуется с принятой формулой, а также на наличие гидролиза.

В полученных веществах с разорванным циклом замыкание цикла происходит очень легко, даже при кипячении с водой, в щелочной же среде, как указывал Н. Drew, оно мгновенно. Этим и объясняется отчасти то обстоятельство, что разрыв цикла оставался долго незамеченным.

При действии NH_3 на $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$ происходит помимо замыкания цикла еще и дальнейшее взаимодействие, т. е. внедрение во внутреннюю сферу. Принимая во внимание правило транс-влияния, можно было ждать различных конечных продуктов в результате этой реакции в зависимости от того, исходим ли мы из цис- или транс-соединения:



В первом случае получается только одно соединение, во втором — их два. Этим обстоятельством и решено было воспользоваться для доказательства строения диамина $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$. Оказалось, что при осторожном действии на диамина разбавленным NH_3 при комнатной температуре получается цис-тетрамин, который И. И. Черняев (3) получил из $\text{EnNH}_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$. Иногда выделяется смесь тетрамина и амидотриамин, который переходит моментально в тетрамин при действии слабой HCl . Изолировать амидотриамин $\text{EnNH}_3\text{ClNH}_2\text{ClPtCl}_2$, несмотря на усилия, не удалось.

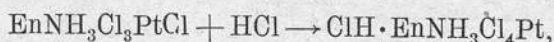
Лучше всего проходила реакция при следующих условиях: диамина, предварительно растертый в ступке, смачивался несколькими каплями холодной воды; к полученной кашице прибавлялся по каплям NH_3 (примерно 10%) при непрерывном перемешивании. Сначала уменьшение осадка шло медленно, затем вдруг наступало быстрое растворение с переходом в жидкость желтого цвета, из которой в дальнейшем выкристаллизовывался белый осадок. В этих условиях при стоянии все содержимое чашки превращалось в сплошную кристаллическую массу. Осадок отфильтровывался под давлением и промывался спиртом. Реакция шла особенно легко с свежесажженным диамином. Выход чистого вещества доходил до 95% от теоретического. Из маточного раствора выделялась еще порция, но уже загряз-

ненного тетрамина ($\text{Pt} - 41.73\%$; $\text{Cl}_{\text{общ.}} - 30.63\%$, $\text{Cl}_{\text{св.}} - 20.36\%$
 $\text{Cl}_{\text{общ.}} : \text{Pt} = 4.05$; $\text{Cl}_{\text{св.}} : \text{Pt} = 2.7$. Реакция пошла дальше).

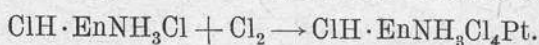
А н а л и з:

- I. 0.27233 г при 105° потеряли 0.00125 г H_2O , т. е. 0.46 % H_2O
 0.09152 » безв. соли дали 0.04120 » Pt » 45.02 Pt; теор. 45.27%
 0.10005 » » » 0.13303 » AgCl » 32.89 $\text{Cl}_{\text{общ.}}$; » 32.89
 0.10010 » » » 0.06733 » AgCl » 16.63 $\text{Cl}_{\text{св.}}$; » 16.44
 0.1146 » при $p = 746$ мм и $t = 20^\circ$ дали $13.2 \text{ см}^3 \text{ N}_2$, т. е. 12.86 % N_2 , теор. 13.00%
 II. 0.26414 » при 105° потеряли 0.00149 г — 0.56 % H_2O
 0.10061 » безв. соли дали 0.04563 » Pt — 45.35 % Pt
 0.09954 » » » 0.06695 » AgCl — 16.65 $\text{Cl}_{\text{св.}}$
 III. 0.10710 » » » 0.04858 » Pt — 45.36 Pt
 0.10559 » » » 0.071162 » AgCl — 16.83 $\text{Cl}_{\text{св.}}$.

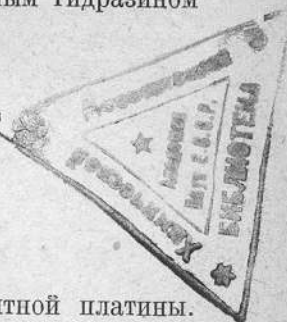
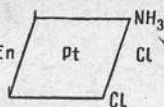
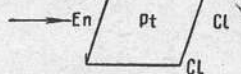
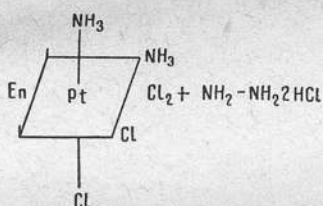
I образец тетрамина — из диамина, полученного по реакции:



II и III образцы тетрамина — из диамина, полученного по реакции:



Восстановление тетрамина $\text{En}(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_2$ солянокислым гидразином идет следующим образом:



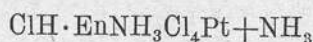
Получаются бесцветные иголки триамина двухвалентной платины.

А н а л и з:

- 0.13520 г безв. соли дали 0.07735 г Pt, т. е. 57.21 % Pt; теор. 56.90 %
 0.19449 » » » 0.08308 » AgCl » 10.62 $\text{Cl}_{\text{св.}}$ » 10.33
 0.09998 » » » 0.08299 » AgCl » 20.53 $\text{Cl}_{\text{общ.}}$ » 20.67

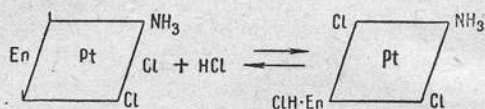
С $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$ выделяется осадок $[\text{EnNH}_3\text{ClPt}]_2\text{PtCl}_4$ розового цвета, что тоже указывает на триамин $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$.

Получение же триамина $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ в результате восстановления тетрамина подтверждает правильность приписанного ему цис-строения. Кроме указанного выше тетрамина никакого другого индивидуального вещества не удалось выделить при осуществлении реакции:



Принимая во внимание это обстоятельство, можно считать, что попытка доказать строение $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$, а вместе с тем и место разрыва цикла,

приводит к подтверждению того мнения, что, разрыв цикла идет по правилу транс-влияния И. И. Черняева, т. е. в транс-положении к кислой группе.



ВЫВОДЫ

1. Впервые разомкнут цикл в триаминах $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ и $\text{EnNH}_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$.
2. Получены соединения с разомкнутым циклом: $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $\text{ClH} \cdot \text{EnNH}_3\text{Cl}_4\text{Pt}$ и доказано, что размыкание цикла у них произошло в транс-положении к кислой группе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Journ. of the Chem. Soc., 2328 (1932).
2. Там же, 1336 (1933).
3. И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. платины, 6, 94 (1928).
4. Там же, стр. 90.